

公開特許公報

昭54—2739

⑤Int. Cl. <sup>2</sup>	識別記号	⑥日本分類	庁内整理番号	④公開	昭和54年(1979)1月10日
G 03 G 5/06 //		103 K 111	7381—2H	発明の数	1
C 07 D 271/10		103 K 11	6667—4C	審査請求	未請求
C 07 D 413/04		99(5) J 42	6365—4C		
G 03 G 5/04	1 0 1	16 E 391.2	7381—2H		
H 01 L 31/08		16 E 431	6655—5F		
		16 E 465			(全 11 頁)

⑤電子写真用感光体

⑦発明者 岡崎光雄

多摩市桜ヶ丘2—3—4

②特 願 昭52—68183

同 山口彰宏

②出 願 昭52(1977)6月9日

朝霞市台947—4

⑦発明者 佐々木正臣

⑦出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番  
6号 株式会社リコー内

東京都大田区中馬込1の3の6

⑦代理人 弁理士 月村茂 外1名

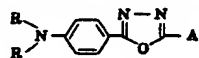
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用感光体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に一般式



(但し R は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のアルキル基を表わし、  
A は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のアルキル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のジ  
アルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、ス  
チリル基及びその置換体、ベンゼン環、ナ  
フタレン環、アントラセン環などの芳香環  
及びそれらの置換体、ピリジン環、キノキ  
サリン環、カルバゾール環などのヘテロ環  
及びそれらの置換体よりなる群から選択さ  
れる。)

で示される非対称 1,3,4 - オキサジアゾール  
化合物を有効成分として含有する感光層を有  
することを特徴とする電子写真用感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真用の感光体に関し、更に詳  
しくは有効成分として非対称 1,3,4 - オキサジ  
アゾール化合物を含有する感光層を有する感光  
体に関する。

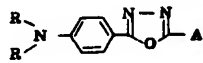
従来からの電子写真用感光体としては、導電  
性支持体上に(1)セレン、セレン—テルル合金な  
どを真空蒸着して感光層を形成したもの、(2)酸  
化亜鉛などの無機光導電物質を結着樹脂と共に  
塗布して感光層を形成したもの、(3)ポリ-N-  
ビニルカルバゾールなどの有機光導電物質と 2,  
4,7 - トリニトロ-9 - フルオレノンなどの電  
子受容性物質との電荷移動錯体を塗布して感光  
層を形成したもの、などが知られており、それ  
らのあるものは既に実用に供されている。

しかし乍ら感光体は、実用化されているもの  
であつても、それで充分満足し得るものとはい  
えず、更に耐久性の高いもの、高感度なものな  
ど性能の向上は勿論のこと、更に低コストであ  
ること、安全性の高いことなどが常に要求され

ているのが実情である。

本発明の目的は非対称オキサジアゾール化合物を用いることによりいつそ感度を向上させた電子写真用感光体を提供することにある。

即ち本発明の感光体は導電性支持体上に一般式



(但し R は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のアルキル基を被わし、A は C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のアルキル基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> のジアリルアミノ基、ジアリールアミノ基、スチリル基及びその置換体、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などの芳香環及びそれらの置換体、ピリジン環、キノキサリン環、カルbazol環などのヘテロ環及びそれらの置換体よりなる群から選択される。)

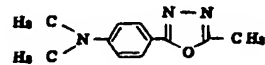
で示される非対称 1,3,4 - オキサジアゾール化合物を有効成分として含有する感光層を有することを特徴とするものである。

前記一般式の非対称 1,3,4 - オキサジアゾー

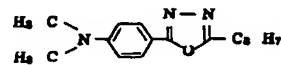
ル化合物はいずれも新規化合物であつて、従述するような電荷担体発生原料と電荷移動媒体とを組合せた分散型又は積層型感光体における電荷移動媒体の電荷移動物質として使用でき、こうして非対称 1,3,4 - オキサジアゾール化合物を使用した感光体は、この種の材料、例えば特公昭 34-5466 号、特開昭 48-66444 号、特開昭 50-39952 号等に記載される 2,5 - ビス (p - ジエチルアミノフェニル) - 1,3,4 - オキサジアゾールなどを用いて作成した感光体に比べて更に高感度であることが確認された。

このような利点を有する本発明の非対称 1,3,4 - オキサジアゾール化合物の具体例を下記構造式で示す。

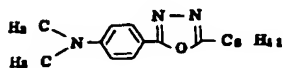
化合物番号



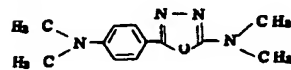
1



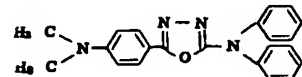
2



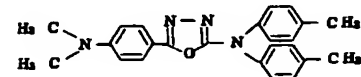
3



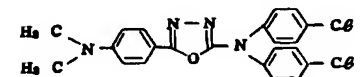
4



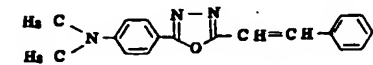
5



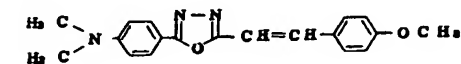
6



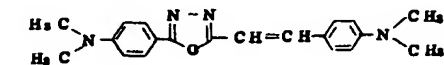
7



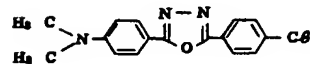
8



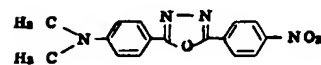
9



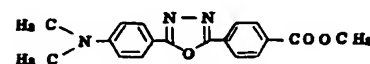
10



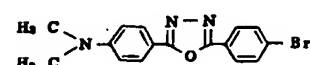
11



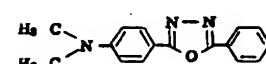
12



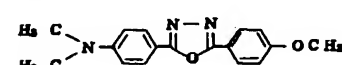
13



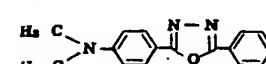
14



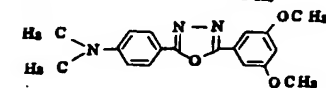
15



16



17



18









発生顔料の薄層が層状に重ねられた積層型感光体の三つの形態をとる。第1図はこのような分散型の電子写真用感光体を、また第2図及び第3図は積層型の電子写真用感光体を夫々表わしており、1は導電性支持体、2は電荷担体発生顔料、3は電荷担体発生顔料層、4は電荷移動媒体、5は電荷移動媒体層、6は電荷担体発生顔料2（又は電荷担体発生顔料層3）と電荷移動媒体3（又は電荷移動媒体層5）とで構成される感光層を示している。

ここにいう電荷担体発生顔料とは、光によつて電荷担体を発生することのできる顔料であり、例えばセレン、セレン-テルル-硫化カドミウム、硫化カドミウム-セレンなどの無機顔料、有機顔料としては例えばシアニビグメントブルー25（カラーインデックスCI 21180、別名ダイアンブルー）、シアニビグメントレッド41（CI 21200）、シアニアシッドレッド52（CI 45100）、シアニベージックレッド3（CI 45210）などのアゾ系顔料、例え

ばシアニビグメントブルー16（CI 74100）などのフタロシアニン系顔料、例えばシアニバットブラウン5（CI 73410）、シアニバットダイ（CI 73030）などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレットB（バイエル社製）、インダンスレンスカーレットB（バイエル社製）などのペリレン系顔料などがあげられる。

また電荷移動媒体とは、電荷担体発生顔料より電荷担体の注入を受けそれらを移動することのできる媒体で、電荷移動物質を必須成分とし、これに結着樹脂及び（又は）可塑剤を加えた組成物であり、本発明ではこの電荷移動媒体中の必須成分である電荷移動物質として非対称1,3,4-オキサジアゾール化合物を用いるものである。

こゝで使用される結着樹脂としては多くの高分子有機化合物、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリケトン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリビニルトルエン等が使用される。またそれ自身光導電性を有するポリ-N-ビニルカルbazol、ポリビニルピ

レン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルベンゾカルbazol、ピレン-ホルムアルデヒド樹脂、ブロムピレン-ホルムアルデヒド樹脂、エチルカルbazol-ホルムアルデヒド樹脂も結着樹脂として有効である。また可塑剤としてはポリ塩化ビフェニル、ジブチルフタレート、ジメチルナフタレン、ハロゲン化パラフィン等があげられる。

本発明の電子写真用感光体を作るには第1図の分散型感光体の場合は電荷担体発生顔料を適当な分散媒例えばテトラヒドロフランと共にボールミルなどの粉砕手段により微細粒子とした顔料分散液をつくり、これに非対称1,3,4-オキサジアゾール化合物および適当な結着樹脂、また必要により適当な可塑剤を加えそれらを混合溶解せしめて塗布液を調製し、或いは非対称1,3,4-オキサジアゾール化合物および適当な結着樹脂、また必要により適当な可塑剤をテトラヒドロフランなどの溶媒に溶解又は分散せしめ、これにさらに電荷担体発生顔料を加えボー

ルミルなどの粉砕手段により粉砕混合することによつて塗布液を調製し、この塗布液をドクターブレードなどを用いてアルミニウム等の金属板、アルミニウム等の金属を蒸着したプラスチックフィルム、導電加工を施した紙などの導電性支持体上に塗布し、ついで乾燥すればよい。この場合の感光層4中に占める非対称1,3,4-オキサジアゾール化合物の割合は1~60重量%で好ましくは10~50重量%である。また電荷担体発生顔料2の粒径は直径約5ミクロン以下、好ましくは2ミクロン以下であり、これの感光層4中に占める割合は50重量%以下で好ましくは20重量%以下である。さらに感光層4の厚みは、乾燥後の厚みで約3~100ミクロンで、好ましくは5~30ミクロンである。

また、第2図に示した積層型の感光体にあつては、電荷担体発生顔料単独よりなる電荷担体発生顔料層3を、また必要により電荷担体発生顔料に結着樹脂を加えた混合物よりなる電荷担体発生顔料層3を導電性支持体1上に蒸着ある

いは塗布などの手段によつて形成した後、この上に電荷移動物質として比対称 1,3,4 - オキサジアゾール化合物を含有する電荷移動媒体層を塗布形成すればよい。この場合、電荷担体発生顔料層が電荷担体発生顔料および結着樹脂から構成されているときには、結着樹脂の占める量は少ない方が望ましい。電荷担体発生顔料層の厚さは、0.05 ~ 20 ミクロン好ましくは 0.1 ~ 5 ミクロンである。また電荷移動媒体層中に占める非対称 1,3,4 - オキサジアゾール化合物の割合は、感光体の作成条件などを考慮すると、20 ~ 60 重量% が適当である。そして、この電荷移動媒体層の厚さは、5 ~ 100 ミクロンが適当である。

第3図に示した積層型の感光体にあつては、図示の第2図の感光体における電荷担体発生顔料層と電荷移動媒体層を逆転した層構成であり、第2図と同様の方法で感光体は作成される。

また、本発明で使用する導電性支持体1の

上に、ポリアミド、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタンなどの樹脂からなる層、あるいは酸化アルミニウムの層を厚さ 0.01 ~ 1 ミクロンに形成せしめた後感光層を設けることによつて、導電性支持体と感光層との密着性を一層良好なものとし、さらには感光体の帯電特性をも幾らか向上させることができる。

このようにしてつくられた本発明に係る感光体は、本発明の意図する(1)感度が高い、(2)帯電・露光の繰り返しによる疲労が少ない、等の点で充分満足しうるものである。

以下に実施例を示す。なお文中、部は全て重量部である。

#### 実施例 1

ダイアンプルー (CI 21180) 2 部にテトラヒドロフラン 98 部を加え、これをボールミル中で粉砕混合して電荷担体発生顔料分散液を得る。これをアルミニウム蒸着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ 1 μ の電荷担体発生層を形成

せしめる。

次いで化合物 9 の 1,3,4 - オキサジアゾール化合物 2 部、ポリカボネート (KK 帯人製、ペンライト L) 3 部およびテトラヒドロフラン 45 部を混合して得た電荷移動媒体層形成液を、上記の電荷担体発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃ で 30 分間乾燥して厚さ 9 μ の電荷移動媒体層を形成せしめて本発明の感光体をつくつた。

この感光体について、静電複写紙試験装置 (KK 川口電機製作所製、SP 428 型) を用い、-6 KV のコロナ放電を 20 秒間行なつて負に帯電せしめた後、20 秒間暗所に放置し、その時の表面電位  $V_{po}$  (V) を測定し、次いでタンダステンランプによつてその表面が照度 20 ルックスになるようにして光を照射し、その表面電位が  $V_{po}$  の 1/2 になるまでの時間 (秒) を求め露光量  $E_{1/2}$  (ルックス・秒) を得た。その結果は  $V_{po} = -970$  V、 $E_{1/2} = 2.2$  ルックス・秒であつた。

#### 実施例 2 ~ 15

実施例 1 において化合物 9 の 1,3,4 - オキサジアゾール化合物の代りに下記表 - 1 に示すオキサジアゾール化合物を夫々用いた他は実施例 1 と同じ感光体作成法に従つて感光体を作成し、以下これらの感光体について実施例 1 と同じ測定を行ない表 - 1 の結果を得た。

表 - 1

実施例	オキサジアゾール化合物 (化合物番号で示す)	$V_{po}$ (ボルト)	$E_{1/2}$ (ルックス・秒)
2	2	950	28.0
3	4	905	34.0
4	10	920	10.0
5	18	1050	9.1
6	20	900	6.0
7	25	1000	7.5
8	26	980	10.1
9	30	890	21.0
10	44	920	18.5
11	51	910	5.1
12	61	1000	3.4
13	65	900	3.5
14	80	1050	11.1
15	98	890	8.5



## 実施例 16

実施例 12 で得られた感光体を用い市販の複写機により負荷電せしめた後、原図を介して光を照射し静電潜像を形成せしめ正帯電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

## 実施例 17

厚さ約 300 Å のアルミニウム板上に、セレンを厚さ 1 Å に真空蒸着して電荷担体発生層を形成せしめる。

次いで、化合物 56 の 1,3,4 - オキサジアゾール化合物 2 部、ポリエステル樹脂（デュボン社製、ポリエステルアドフエツシブ 49000）3 部およびテトラヒドロフラン 45 部を混合して電荷移動媒体層形成液をつくり、これを上記の電荷担体発生層（セレン蒸着層）上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後、減圧下で乾燥して厚さ 10 Å の電荷移動媒体層

を形成せしめて本発明の感光体を得た。

この感光体を実施例 1 と同じようにして、 $V_{po}$  および  $E_{1/2}$  を測定したところ、 $V_{po} = 910V$ 、 $E_{1/2} = 4.2$  ルツクス・秒であつた。

## 実施例 18 ~ 33

実施例 17 において化合物 56 の 1,3,4 - オキサジアゾール化合物の代りに下記表 2 に示した 1,3,4 - オキサジアゾール化合物を用いた他は実施例 17 と同じ感光体作成法に従つて感光体を作成し、以下これらの感光体について実施例 1 に記載した測定を行なつて表 2 の結果を得た。

（以下空白）

表 - 2

実施例 56	オキサジアゾール化合物 (化合物番号で示す)	$V_{po}$ (ボルト)	$E_{1/2}$ (ルツクス・秒)
18	3	1000	20.0
19	6	1050	9.5
20	12	990	21.5
21	22	920	9.8
22	28	870	19.5
23	32	950	9.9
24	34	1000	10.2
25	40	890	7.5
26	55	950	7.0
27	71	905	5.1
28	73	910	12.0
29	75	900	31.0
30	83	960	19.1
31	92	920	13.1
32	98	950	9.1
33	103	980	2.9

## 実施例 34

実施例 27 で得られた感光体を用い市販の複写機により負荷電せしめた後、原図を介して光を照射し静電潜像を形成せしめ正帯電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

## 実施例 35

$\beta$ -型銅フタロシアニン（住友化学 KK 製、スミトモシアニンプール LBQ）1 部にテトラヒドロフラン 150 部を加えた混合物を、ボールミル中で粉砕、混合した後、これに化合物 56 の 1,3,4 - オキサジアゾール化合物 12 部、ポリエステル樹脂（ポリエステルアドフエツシブ 49000）18 部を加えて更に混合して得た感光層形成液を、アルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で 30 分間乾燥して厚さ 16 Å の感光層を形成せしめて、本発明の感光体をつくつた。

この感光体について、実施例1で用いたと同じ装置を使用し、+6KVのコロナ放電によつて正に帯電せしめ、同様に $V_{po}$ および $E_H$ を測定したところ、 $V_{po} = +890V$ 、 $E_H = 27$ ルクス・秒であつた。

## 実施例36~51

実施例35において化合物60の1,3,4-オキサジアゾール化合物の代りに下記表-3で示される1,3,4-オキサジアゾール化合物を用いた他は実施例35と同じ感光体作成方法に従つて感光体を作成し、以下これらの感光体について実施例1と同様な測定を行ない、表-3に示す結果を得た。

(以下余白)

実施例	オキサジアゾール化合物 (化合物番号で示す)	$V_{po}$ (ボルト)	$E_H$ (ルクス・秒)
36	1	790	21.5
37	5	810	18.5
38	18	850	6.2
39	25	900	5.1
40	33	910	5.5
41	35	890	3.1
42	38	920	2.9
43	44	870	7.9
44	51	900	7.0
45	62	890	3.5
46	68	920	10.1
47	72	750	29.0
48	76	900	9.9
49	87	890	8.5
50	95	910	5.3
51	103	930	4.0

## 実施例52

実施例35で得られた感光体を用い市販の複写機により正帯電せしめた後、紙面を介して光を照射し静電潜像を形成せしめ負帯電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

## 実施例53

化合物62の1,3,4-オキサジアゾール化合物2部、ポリカーボネート(KK帯入製、ペンライトL)3部およびテトラヒドロフラン45部を混合溶解して得た電荷移動媒体層形成液をアルミニウム蒸着したポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で3分間乾燥して厚さ9μの電荷移動媒体層を形成せしめる。ついでダイアンプルー(CI21180)2部ポリカーボネート(KK帯入製、ペンライトL)2部にテトラヒドロフラン98部を加え、これをボールミル中で粉砕混合して電荷担体発生原料分

散液を上記の電荷移動媒体層上にドクターブレードを用いて塗布し100℃で30分間乾燥して厚さ2μの電荷担体発生層を形成せしめて本発明の感光体をつくつた。

この感光体について実施例1で用いたと同じ装置を使用し、+6KVのコロナ放電によつて正に帯電せしめ、同様に $V_{po}$ 及び $E_H$ を測定したところ、 $V_{po} = +930V$ 、 $E_H = 4.8$ ルクス・秒であつた。

## 実施例54~66

実施例53において化合物62の1,3,4-オキサジアゾール化合物の代りに下記表-4で示される1,3,4-オキサジアゾール化合物を用いた他は実施例53と同じ感光体作成方法に従つて感光体を作成し、以下これらの感光体について実施例1と同様な測定を行ない表-4に示す結果を得た。

実施例	オキサジアゾール化合物 (化合物番号で示す)	V <sub>pe</sub> (ボルト)	E <sub>1/2</sub> (ルクス・秒)
54	4	900	21.3
55	10	1050	15.3
56	19	980	20.0
57	20	920	21.5
58	42	890	9.0
59	43	890	11.2
60	55	900	8.0
61	56	970	5.2
62	61	950	4.3
63	66	915	4.0
64	67	1010	6.8
65	99	900	9.0
66	103	920	3.8

## 実施例 67

実施例 62 で得られた感光体を用い市販の複写機により正帯電せしめた後、原図を介して光を照射し静電潜像を形成せしめ負帯電のトナーを有する乾式現像剤を用いて現像し、その画像を上質紙に静電的に転写して定着を行ない鮮明な画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合にも同じように鮮明な画像を得た。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る分散型感光体の拡大断面図、第2図は本発明に係る積層型感光体の拡大断面図である。

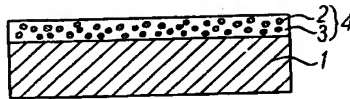
- 1…導電性支持体      2…電荷担体発生原料  
2'…電荷担体発生原料層      3…電荷移動媒体  
3'…電荷移動媒体層      4…感光層

特許出願人      株式会社      リ      コ      ー

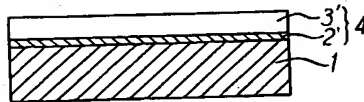
代理人 弁理士      月      村      茂

外 1 名

第 1 図



第 2 図



第 3 図

